PATENT APPLICATION

IN THE CAUTED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

|) |
|--|
| : Examiner: Not Yet Assigned): Group Art Unit: NYA |
|) |
| ;)· : |
|) :) :) November 5, 2003 |
| |

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT (DOCUMENTS)

Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

2002-253630, filed August 30, 2002

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicants

24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO 30 Rockefeller Plaza New York, New York 10112-3800 Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 384737v1

CF0 175-15US/sei

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 8月30日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-253630

[ST. 10/C]:

Applicant(s):

[J P 2 0 0 2 - 2 5 3 6 3 0]

出 願 人

キヤノン株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 9月16日





【書類名】 特許願

【整理番号】 4787009

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03G 5/06

G03G 15/00

【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真

装置

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【氏名】 田中 孝和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【氏名】 大垣 晴信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【氏名】 ▲高▼谷 格

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【氏名】 加来 賢一

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】

御手洗 富士夫

【電話番号】

03-3758-2111

【代理人】

【識別番号】

100090538

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 恵三

【電話番号】

03-3758-2111

【選任した代理人】

【識別番号】 100096965

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会

社内

【弁理士】

【氏名又は名称】 内尾 裕一

【電話番号】

03-3758-2111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9908388

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真装置 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、 該感光層が高分子量電荷輸送物質を含有し、

該高分子量電荷輸送物質の重量平均分子量(Mw)の、該高分子量電荷輸送物質の重量平均分子量(Mw)が1000以上9000以下であり、かつ重量平均分子量(Mn)の数平均分子量(Mn)に対する比の値(Mw/Mn)が、1.1未満である

ことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記高分子量電荷輸送物質の重量平均分子量(Mw)が、1 500以上4000以下である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記高分子量電荷輸送物質が、下記式(1)で示される繰り返し構造単位を有する単独重合体である請求項1または2の電子写真感光体。

【外1】

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & N - Ar^{11} \\
 & Ar^{12}
\end{array}$$
(1)

(式(1)中、A r 1 1は、フェニル基以外の置換または無置換の 2 価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の 2 価の芳香族複素環基を示す。<math>A r 1 2は、置換または無置換の 1 価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の 1 価の芳香族複素環基を示す。)

【請求項4】 前記高分子量電荷輸送物質が、下記式(2)で示される3つの繰り返し構造単位を有するランダム共重合体である請求項1または2の電子写真感光体。

【外2】

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & N-Ar^{21} \\
 & Ar^{24}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & N-Ar^{22} \\
 & Ar^{25}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & N-Ar^{23} \\
 & Ar^{26}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & Ar^{26}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & n & Ar^{23}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & Ar^{26}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & n & Ar^{26}
\end{array}$$

【請求項5】 前記高分子量電荷輸送物質が、下記式(3)で示される繰り返し構造単位を有する重合体である請求項1または2の電子写真感光体。

【外3】

(式(3)中、A r 3 1、A r 3 2 は、それぞれ独立に、下記式(4 1)または下記式(4 2)で示される構造を有する 2 価の基を示す。ただし、A r 3 1 と A r 3 2 とは異なる構造である。

【外4】

$$(Y^{411})_{q}$$
 (41)
--Ar⁴¹¹-(X⁴¹¹)_p-Ar⁴¹²-

(式 (41) 中、Ar 411、Ar 412は、それぞれ独立に、置換または無置換の3価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の3価の芳香族複素

【外5】

$$-Ar^{421} - (X^{421})_{p} - Ar^{422} -$$
 (42)

(式(42)中、 Ar^{421} 、 Ar^{422} は、それぞれ独立に、置換または無置換の2価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の2価の芳香族複素環基を示す。 X^{421} は、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のシロキサン基、置換または無置換のシリレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、または、硫黄原子を示す。p' は、0または1である。)

Ar³³、Ar³⁴は、それぞれ独立に、置換または無置換の1価の芳香族炭化 水素環基、または、置換または無置換の1価の芳香族複素環基を示す。)

【請求項6】 前記感光層が、さらに電気絶縁性の結着樹脂を含有する請求項1~5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項7】 前記電気絶縁性の結着樹脂が、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂である請求項6に記載の電子写真感光体。

【請求項8】 前記感光層が、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記高分子量電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有する請求項1~7のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項9】 前記電荷輸送層が電子写真感光体の表面層である請求項8に 記載の電子写真感光体。

【請求項10】 請求項1~9のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項11】 請求項1~9のいずれかに記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有することを特徴とする電子写真装置

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

[0002]

【従来の技術】

電子写真感光体には、適用される電子写真プロセスに応じた感度、電気的特性、 、さらには光学的特性を備えていることが要求される。

[0003]

特に、繰り返し使用される電子写真感光体においては、その表面には、コロナ 帯電または接触帯電、画像露光、トナー現像、転写工程、表面クリーニングなど の電気的、機械的外力が直接加えられるため、それらに対する耐摩耗性、耐傷性 などの耐久性も要求される。

[0004]

有機光導電性物質を主成分とする有機電子写真感光体の耐摩耗性、耐傷性を向上させる手段としては、機械的強度に優れた様々な結着樹脂の使用が提案されているが、結着樹脂そのものが機械的強度に優れていても、低分子量の電荷輸送物質を混合して用いるため、結着樹脂本来の機械的強度を十分に活かせず、耐摩耗性、耐傷性において、必ずしも十分な耐久性を得るには至っていない。

[0005]

結着樹脂本来の機械的強度を活かすためには、低分子量電荷輸送物質の添加量 を減らせばよいが、その場合には、感度の低下や残留電位の上昇を招いてしまう という問題が生じ、機械的強度と電子写真特性を両立するのは困難である。

[0006]

低分子量電荷輸送物質の添加による機械的強度の低下を改善する目的で、高分子量電荷輸送物質の使用が特開昭 6 4 - 9 9 6 4 号公報、特開平 2 - 2 8 2 2 6 3 号公報、特開平 3 - 2 2 1 5 2 2 号公報、特開平 8 - 2 0 8 8 2 0 号公報など

で提案されているが、これらの多くは必ずしも十分な耐摩耗性を有しているわけではなく、ある程度の機械的強度を有する場合でも、製造コストが非常に高く、 実用には向かないなどの欠点があった。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来の有機電子写真感光体の表面層が有していた上記問題点を解決し、耐摩耗性、耐傷性の耐久性が高く、かつ、繰り返し安定性に優れた電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することである。

[0008]

【課題を解決するための手段】

本発明は、支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、

該感光層が高分子量電荷輸送物質を含有し、

該高分子量電荷輸送物質の重量平均分子量(Mw)の、該高分子量電荷輸送物質の重量平均分子量(Mw)が1000以上9000以下であり、かつ重量平均分子量(Mn)の数平均分子量(Mn)に対する比の値(Mw/Mn)が、1.1未満であることを特徴とする電子写真感光体である。

[0009]

また、本発明は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置である。

[0010]

【発明の実施の形態】

以下に、本発明をより詳細に説明する。

[0011]

本発明の電子写真感光体に用いる高分子量電荷輸送物質は、上述したように、特定の分子量分布を持つ。ここで、分子量分布とは、重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比の値(Mw/Mn)である。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

本発明は、電荷輸送層などの感光層において、電荷輸送物質を高分子化して成

膜性を持たせること、または、結着樹脂に電荷輸送機能を持つ構造を付加させることなどによって電荷輸送機能をもった感光層を直接形成させて表面層に強度を 持たせた例とは異なる。

[0013]

本発明の電子写真感光体の表面層の成膜性、強度の発現は、結着樹脂よってなされており、膜強度、生産性、コストなどから選択の幅を持たせている。

[0014]

ただし、単に電荷輸送物質の分子量が高すぎると、結着樹脂との相溶性が低下し感光層としての成膜性が低下して強度が十分でなくなるばかりか、電荷輸送機能を持つ部位が層内で偏在してしまい、電荷のトラップなどの電子写真特性(電気特性)の低下も生じてしまう場合があり、一方、分子量が小さいと電荷輸送能の向上が十分ではなくなる場合があるため、本発明の電子写真感光体に用いる高分子量電荷輸送物質の重量平均分子量(Mw)は、1500以上9000以下が好ましく、1500以上4000以下がさらに好ましい。

[0015]

また、上記高分子量電荷輸送物質は、下記式(1)で示される繰り返し構造単位を有する単独重合体であることが好ましい。

【外6】

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & N - Ar^{11} \\
 & Ar^{12}
\end{array}$$
(1)

[0016]

上記式(1)中、 Ar^{11} は、フェニル基以外の置換または無置換の2価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の2価の芳香族複素環基を示す。 Ar^{12} は、置換または無置換の1価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の1価の芳香族複素環基を示す。

[0017]

また、上記高分子量電荷輸送物質は、下記式(2)で示される3つの繰り返し

構造単位を有するランダム共重合体であることが好ましい。

【外7】

$$\begin{array}{c|c}
\hline
\begin{pmatrix}
N-Ar^{21} \\
\downarrow \\
Ar^{24}
\end{pmatrix}_{k}
\begin{pmatrix}
N-Ar^{22} \\
\downarrow \\
Ar^{25}
\end{pmatrix}_{m}
\begin{pmatrix}
N-Ar^{23} \\
\downarrow \\
Ar^{26}
\end{pmatrix}_{n}$$
(2)

[0018]

上記式(2)中、 $Ar^21\sim Ar^23$ は、それぞれ独立に、置換または無置換の2価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の2価の芳香族複素環基を示す。 $Ar^24\sim Ar^26$ は、それぞれ独立に、置換または無置換の1価の芳香族複素環基を示す。k、m、n は共重合比を示し、k、mは1以上の整数であり、nは0以上の整数である。ただし、 Ar^21 と Ar^24 を含む繰り返し構造単位と、 Ar^22 と Ar^25 を含む繰り返し構造単位と、 Ar^23 と Ar^26 を含む繰り返し構造単位とは、互いに異なる構造である。

[0019]

また、上記高分子量電荷輸送物質は、下記式(3)で示される繰り返し構造単位を有する重合体であることが好ましい。

【外8】

[0020]

上記式 (3) 中、A r 3 3 、A r 3 4 は、それぞれ独立に、置換または無置換の1価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の1価の芳香族複素環基を示す。A r 3 1 、A r 3 2 は、それぞれ独立に、下記式(4 1)または下記式(4 2)で示される構造を有する 2 価の基を示す。ただし、A r 3 1 2 2 とは異なる構造である。

【外9】

$$-Ar^{411}-(X^{411})_{\overline{p}}-Ar^{412}-$$
[0 0 2 2]

【外10】

$$-Ar^{421}-(X^{421})_{p'}-Ar^{422}-$$
 (42) [0 0 2 3]

上記式(41)中、Ar411、Ar412は、それぞれ独立に、置換または 無置換の3価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の3価の芳香族 複素環基を示す。X411は、置換または無置換のアルキレン基、置換または無 置換のシロキサン基、置換または無置換のシリレン基、カルボニル基、スルホニ ル基、酸素原子、または、硫黄原子を示す。Y411は、置換または無置換のア ルキレン基、置換または無置換のアミノ基、アゾ基、スルホニル基、酸素原子、 または、硫黄原子を示す。P、P0 は、それぞれ独立に、P1 である。

[0024]

また、上記式(42)中、Ar421、Ar422は、それぞれ独立に、置換または無置換の2価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の2価の芳香族複素環基を示す。X421は、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のシロキサン基、置換または無置換のシリレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、または、硫黄原子を示す。P1 は、0または1である。

[0025]

上記1価の芳香族炭化水素環基としては、フェニル、ナフチル、アンスリル、ピレニル、フルオレニル、フェナンスリルなどが挙げられ、1価の芳香族複素環基としては、キノリル、ジベンゾチェニル、ジベンゾフリル、nーメチルカルバゾル、nーエチルカルバゾル、nートリルカルバゾルなどが挙げられる。

[0026]

上記2価の芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセ

ン、ペリレン、フルオレン、ビフェニル、ターフェニルなどから2個の水素原子を取った2価の基が挙げられ、2価の芳香族複素環基としては、カルバゾール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、キノリン、フェナジンなどから2個の水素原子を取った2価の基が挙げられる。

[0027]

上記3価の芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ペリレン、フルオレン、ビフェニル、ターフェニルなどから3個の水素原子を取った3価の基が挙げられ、3価の芳香族複素環基としては、カルバゾール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、キノリン、フェナジンなどから3個の水素原子を取った3価の基が挙げられる。

[0028]

上記アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などが挙 げられる。

[0029]

上記各基が有してもよい置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基や、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基や、フェノキシ基、ナフトキシ基などのアリールオキシ基や、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのジ置換アミノ基などが挙げられる。

[0030]

以下に、本発明の電子写真感光体に用いる高分子量電荷輸送物質の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

$[0\ 0\ 3\ 1]$

まず、上記式(1)で示される繰り返し構造単位を有する単独重合体である高 分子量電荷輸送物質の好ましい具体例を示す。

[0032]

[外11]

(CT-1)

(CT-2)

(CT-3)

(CT-4)

$$C_2H_5$$

(CT-5)

(CT-6)

(CT-7)

(CT-8)

(CT-9)

(CT-10)

[0033]

【外12】

(CT-14)

(CT-16)

(CT-15)

(CT-13)

(CT-17)

(CT-19)

[0034]

【外13】

(CT-21)

(CT-22)

(CT-23)

(CT-24)

(CT-25)

(CT-26)

(CT-27)

(CT-28)

[0035]

【外14】

(CT-29)

(CT-30)

(CT-31)

(CT-32)

(CT-33)

(CT-34)

(CT-35)

(CT-36)

(CT-37)

(CT-38)

[0036]

【外15】

(CT·39)

(CT·40)

$$\bigcap_{\mathrm{OC}_2\mathrm{H}_5}^{\mathrm{O}}$$

(CT·41)

(CT·42)

(CT·43)

$$\begin{array}{c|c} S \\ \hline \\ CH_3 \end{array}$$

(CT·44)

(CT·45)

(CT·46)

(CT·47)

(CT·48)

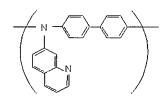
[0037]

【外16】

(CT-50)

(CT-51)

(CT-53)



[0038]

次に、上記式(2)で示される繰り返し構造単位を有するランダム共重合体である高分子量電荷輸送物質の好ましい具体例を示す。

[0039]

【外17】

(CT-55)

(CT-56)

(CT-57)

(CT-58)

(CT-59)

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

[0040]

【外18】

(CT-60)

(CT-61)

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

(CT·62)

(CT·63)

(CT·64)

$$CH_3$$
 CF_3

[0041]

【外19】

(CT-65)

(CT-66)

[0042]

次に、上記式(3)で示される繰り返し構造単位を有する交互共重合体である 高分子量電荷輸送物質の好ましい具体例を示す。

[0043]

【外20】

(CT-67)

(CT-68)

(CT-69)

(CT-70)

(CT-71)

[0044]

【外21】

(CT-72)

(CT-73)

(CT-74)

$$\begin{array}{c|c}
N & & & \\
& & \\
OMe & & \\
\end{array}$$

(CT-75)

$$N \longrightarrow N \longrightarrow CH_3$$
 $CH_3 \longrightarrow CH_3$

(CT-76)

[0045]

【外22】

(CT-77)

(CT-78)

[0046]

上記式(2)で示される繰り返し構造単位を有するランダム共重合体である高 分子量電荷輸送物質の好ましい具体例を示す。

[0047]

【外23】

(CT-79)

(CT-82)

[0048]

上記化合物の中でも、 (CT-59)、 (CT-61)、 (CT-62)、 (CT-65)、 (CT-75)、 (CT-76)が、より好ましい。

[0049]

本発明の電子写真感光体に用いる高分子量電荷輸送物質は、単一の繰り返し構

造単位を有していてもよく、複数の繰り返し構造単位を有していてもよく、それは、使用条件によって選択できるが、2種類以上の繰り返し構造単位を有する共重合体とすることにより、電荷輸送物質のイオン化ポテンシャルを制御することができる。

[0050]

電荷輸送物質のイオン化ポテンシャルは、電荷発生物質とのマッチングのほかに、電子写真プロセスにおける帯電時の放電などによる酸化における影響があり、高めに設定した方が繰り返し使用における酸化劣化を抑制することができる。

[0051]

また、共重合体の中でも、結着樹脂との相溶性の点で、ランダム共重合体がより好ましい。

[0052]

以下、本発明の電子写真感光体の構成について説明する。

[0053]

本発明の電子写真感光体は、感光層が上記高分子量電荷輸送物質と電荷発生物質を同一の層に含有する単層型であっても、上記高分子量電荷輸送物質を含有する電荷輸送層と電荷発生物質を含有する電荷発生層とに分離した積層型であってもよいが、電子写真特性的には積層型が好ましい。また、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した積層型がより好ましい。

[0054]

以下、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した積層型を例にとり 説明する。

[0055]

使用する支持体は導電性を有するものであればよく、アルミニウム、ステンレスなどの金属、あるいは、導電層を設けた金属、紙、プラスチックなどが挙げられ、形状はシート状、円筒状などがあげられる。

[0056]

レーザービームプリンター (LBP) など画像入力 (露光) がレーザー光の場合は、散乱による干渉縞防止、または基盤の傷を被覆することを目的とした導電

層を設けてもよい。

[0057]

導電層は、カーボンブラック、金属粒子などの導電性粉体を結着樹脂に分散させて形成することができる。

[0058]

導電層の膜厚は $5\sim4~0~\mu$ mが好ましく、さらには $1~0\sim3~0~\mu$ mがより好ましい。

[0059]

支持体または導電層上に接着機能を有する中間層を設けてもよい。

[0060]

中間層の材料としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタン、ポリエーテルウレタン、などが挙げられる。これらは適当な溶剤に溶解して塗布される。

 $[0\ 0\ 6\ 1]$

中間層の膜厚は $0.05\sim5~\mu$ mが好ましく、さらには $0.3\sim1~\mu$ mがより好ましい。

[0062]

支持体、導電層または中間層の上には、電荷発生層が形成される。

[0063]

電荷発生物質としては、セレンーテルル、ピリリウム、チアピリリウム系染料、フタロシアニン、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドン、非対称キノシアニン系の各顔料が挙げられる。

[0064]

電荷発生層は、上記電荷発生物質を 0.3~4倍量(質量比)の結着樹脂および溶剤とともにホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルおよび液衝突型高速分散機などの方法でよく分散し、分散液を塗布、乾燥させて形成される。

[0065]

電荷発生層の膜厚は 5μ m以下が好ましく、さらには $0.1 \sim 2 \mu$ mがより好ましい。

[0066]

電荷発生層上には、電荷輸送層が設けられる。

[0067]

本発明の電子写真感光体の電荷輸送層は、主として電気絶縁性の結着樹脂と、 上記特定の分子量分布を持つ高分子量電荷輸送物質とを溶剤中に溶解させた塗料 を塗工乾燥して形成する。

[0068]

結着樹脂は、電子写真感光体として用いることができるものであれば特に限定はしないが、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂は、本発明の効果を発現するために特に良好である。

$[0\ 0\ 6\ 9\]$

ポリカーボネート樹脂およびポリアリレート樹脂の合成法に特に限定はないが、いずれも定法によって得ること容易であり、ポリカーボネート樹脂はビスフェノールおよびホスゲンを用いた重縮合、ポリアリレート樹脂は、ビスフェノールとジカルボン酸クロライドを用いた重縮合によって得られたものが、残留物などの純度面から電子写真特性(感度など)として、また、分子量、分子量分布などの面から機械特性(強度など)として好ましい。

[0070]

上記特定の分子量分布を持つ高分子量電荷輸送物質は、0.5~10倍量(質量比)の結着樹脂と組み合わされ、塗工、乾燥することで電荷輸送層を形成するが、本発明の効果をより好ましく発現させるためには、結着樹脂の量を電荷輸送物質に対して1~8倍量(質量比)、さらに好ましくは2~4倍量(質量比)とすることが良い。

[0071]

電荷輸送層の膜厚は $5\sim40~\mu$ mが好ましく、 $10\sim35~\mu$ mがより好ましい

[0072]

本発明においては、上記特定の分子量分布を持つ高分子量電荷輸送物質の重量 平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)の測定は、以下のように行った

[0073]

<重量平均分子量 (Mw) 測定>

重量平均分子量測定は常法にしたがって行った。

[0074]

試料をTHF中に入れ、数時間放置した後十分に振とうしてTHFとよく混ぜ (試料の合一体がなくなるまで)、さらに12時間以上静置した。

[0075]

その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ $0.45\sim0.5\,\mu$ m、例えばマイショリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク 25 C R ゲルマンサイエンス社製を用いた。)を通過させたものを G P C の試料とした。試料濃度は、樹脂成分が $0.5\sim5$ m g ℓ m 1 となるように調製した。

[0076]

作製した試料は以下の方法で測定した。

[0077]

40 \mathbb{C} のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1 m 1 の流速で流し、THF試料溶液を約10 μ 1 注入して測定した。

[0078]

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から 算出した。

[0079]

検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である(本発明では東ソー製の標準試料を使用した。)。

ページ: 27/

[0080]

検出器にはRI(屈折率)検出器を用いた。

[0081]

カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば、昭和電工製のshodex GPCKF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製TSK gel Gl000H(HXL)、G2000H(HXL)、G3000H(HXL)、G4000H(HXL)、G5000H(HXL)、G6000H(HXL)、G7000H(HXL)、TSK guard column、TSK gel Super HM-Mの組み合わせを挙げることができる(本発明では東ソー社製TSK gelを用いた。)。

[0082]

<数平均分子量(Mn)測定>

重量平均分子量(Mw)の測定と同じ方法で測定した。

[0083]

上記特定の分子量分布を持つ高分子量電荷輸送物質は、日本化学会編、本講座 18巻、有機金属錯体、丸善(1991)などに示されたカップリング法など定法を用いた縮合反応を応用して、重合物を合成した後、分取GPC(ゲルパーミッションクロマトグラフフィー)などを用いて必要な分子量成分を分離する方法、または、下記合成例に示す方法のように、ジハロゲン化物とアミノ基を有するハロゲン化物を反応させることで、分子量分布をある程度狭くコントロールしたものを合成した後、活性白土、活性炭、セライトなどの吸着剤処理で高分子量成分を除き、さらにアセトンなどの低分子成分を溶解できる溶媒を貧溶媒に用いた再沈殿を行う方法により得ることができる。

[0084]

さらに、低分子化合物を合成するのと同様に、定法を用いて1種類の化合物の みを選択的に合成する方法をとれば、単一の分子量のみの高分子量電荷輸送物質 を得ることもできる。

[0085]

(合成例1)

2,8-ジョードージベンゾフラン4.36g(0.01mol)および4ー(2,4-ジメチルフェニル)アミノー4'ープロモービフェニル20.5g(0.06mol)を、乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解し、酢酸パラジウム120mgとトリーoートリルホスフィン650mgおよび tertープトキシナトリウム(NaOtBu)2.8gを加え、2時間加熱還流を行った。

[0086]

次に、2-(ジ-tert-ブチルホスフェノ) ビフェニル620mgおよび tert-ブトキシナトリウム(NaOtBu)2.8gを加え、さらに4時間 加熱還流を行った。

[0087]

放冷後、触媒を除いた後、アセトンに注ぎ灰褐色の固体を得た。

[0088]

さらに、得られた固体を再びトルエンに溶解し、活性白土処理した後、アセトンから再沈殿させて、淡黄色固体4.1gを得た。

[0089]

GPCを用いて分子量の分析を行ったところ、Mw=1700、Mw/Mn=1.05であった。(実施例2で使用の(CT-59)のランダム共重合体)

[0090]

(合成例2)

2, 7-ジョードビフェニル4. 06g(0.01mol) および4-(4-メチルフェニル) アミノー4' ーブロモービフェニル27. 05g(0.08mol) を、乾燥テトラヒドロフラン50ml に溶解し、酢酸パラジウム160mg とトリー0ートリルホスフィン870mg および tert ーブトキシナトリウム (NaOtBu) 2. 8g を加え、2 時間加熱還流を行った。

[0091]

次に、2-(シtert-ブチルホスフェノ) ビフェニル 620 mg および tert-ブトキシナトリウム(NaOtBu)2.8 gを加え、さらに 3 時間加熱還流を行った。

[0092]

放冷後、触媒を除いた後、アセトンに注ぎ灰褐色の固体を得た。

[0093]

さらに、得られた固体を再びトルエンに溶解し、活性白土処理した後、アセトンから再沈殿させて、淡黄色固体 5.2 g を得た。

[0094]

GPCを用いて分子量の分析を行ったところ、Mw=2300、Mw/Mn=1.07であった。(実施例1で使用の(CT-1)の単独重合体)

[0095]

(合成例3)

アミン化合物としてN, N'ージ(3-メチルフェニル)ベンジジン3.6g (0.01mol) と、ハロゲン化合物として2, 8-ジブロモジベンゾチオフェン3.42g (0.01mol) を、乾燥o-キシレン20mlに溶解し、酢酸パラジウム10mgと2- (2ml) で 2ml に 2ml

[0096]

次に、4-ブロモトルエン0.5gを加えさらに2時間加熱還流を行った。

[0097]

放冷後、触媒を除き、アセトンに注ぎ黄色の固体を得た。

[0098]

さらに、得られた固体を再びTHFに溶解し、分取GPCを用いて、Mw=3200 (Mw/Mn=1.08) の成分0.6 gを分取した。(実施例3で使用の (CT-76) 交互共重合体)

[0099]

(合成例4)

2, 8-ジョードービフェニル4.06g(0.01mol)および下記式(I-1)で示される構造を有するアミン化合物18.85g(0.025mol)を、

【外24】

$$HN$$
 CH_3
 CH_3

[0100]

o - ジクロロベンゼン80mlに溶解し、銅粉7.94g(0.125mol) と炭酸カリウム6.91g(0.05mol)を加えて、8時間加熱還流を行った。

$[0\ 1\ 0\ 1]$

放冷後、触媒を除き、アセトンに注ぎ黄色の固体を得た。

[0102]

さらに、得られた固体を再びトルエンに溶解し、活性炭処理、カラムクロマト、再沈殿により精製を行い、淡黄色固体10.3gを得た。(実施例4で使用の(CT-3)単独重合体,Mw=1688,Mw/Mn=1.00)

図1に本発明の電子写真感光体を有する電子写真装置の概略構成を示す。

[0103]

図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は、回転過程において、(一次)帯電手段3によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段(不図示)からの露光光4を受ける。こうして感光体1の周面に静電潜像が順次形成されていく。

[0104]

形成された静電潜像は、次いで、現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期取り出されて給紙された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。

[0105]

像転写を受けた転写材7は、感光体面から分離されて定着手段8へ導入されて

像定着を受けることにより複写物 (コピー) として装置外へプリントアウトされる。

[0106]

像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、さらに、前露光手段(不図示)からの前露光光10により除電処理された後、繰り返し像形成に使用される。なお、図のように、帯電手段3が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

[0107]

本発明においては、上述の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5およびクリーニング手段9などの構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば、帯電手段3、現像手段5およびクリーニング手段9の少なくとも1つを感光体1とともに一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール12などの案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ11とすることができる。

[0108]

また、露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読取り、信号化し、この信号にしたがって行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動および液晶シャッターアレイの駆動などにより照射される光である。

[0109]

本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版など電子写真応用分野にも広く用いることができる。

$[0\ 1\ 1\ 0\]$

なお、本発明の効果は、電子写真プロセススピード(上述の、電子写真感光体 を帯電し、露光による潜像形成、トナーによる現像、紙などへの転写後に、感光 体表面をクリーニングするというプロセスの稼動速度。)が速い系(135mm/s以上)や、クリーニング手段にクリーニングブレードを用いた系において顕著に現れる。

[0111]

【実施例】

以下、実施例にしたがって本発明をより一層詳細に説明するが、特に示さない 限り電荷輸送物質は、上記合成例1と同様の方法で合成した。

[0112]

(実施例1)

直径30mm×357.5mmのアルミニウムシリンダーを支持体とし、まず、水系において界面活性剤、超音波装置を用いて表面を洗浄し、次いで、80℃ 純水に浸漬して引き上げ、表面の清浄化および乾燥を行った。

[0113]

次に、以下の材料より構成される塗料を、上記支持体上に浸漬法で塗布し、140℃、30分熱硬化して15μmの導電層を形成した。

$[0\ 1\ 1\ 4\]$

導電性顔料:SnO2コート処理硫酸バリウム 10部

抵抗調節用顔料:酸化チタン2部

結着樹脂:フェノール樹脂6部

レベリング材:シリコーンオイル 0.001部

溶剤: xタノール/xトキシプロパノール=0.2/0.8 20部

[0115]

次に、上記導電層上に、 $N-メトキシメチル化ナイロン3部および共重合ナイロン3部をメタノール65部、<math>n-ブタノール30部の混合溶媒に溶解した溶液を浸漬法で塗布し、膜厚0.6 <math>\mu$ mの中間層を形成した。

[0116]

次に、 $CuK\alpha oX$ 線回折スペクトルにおける回折角 $2\theta \pm 0$. 2° の 7. 3° 、 28. 1° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン 4 部とポリビニルブチラール(商品名:エスレック BX-1、積水化学製) 2 部および

シクロヘキサノン60部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で4時間分散した後、エチルアセテート100部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。

[0117]

これを浸漬法で上記中間層上に塗布して90℃で乾燥させ、膜厚 0.2μ mの電荷発生層を形成した。

[0118]

次に、上記合成例 2 にしたがって合成した(CT-1)(Mw=2300、Mw/Mn=1.07) 4 部とポリカーボネート樹脂(PC-Z: ユーピロンZ-400= 三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製) 10 部をモノクロロベンゼン 70 部、ジメトキシメタン 30 部の混合溶媒に溶解した。

[0119]

この塗料を浸漬法で上記電荷発生層上に塗布して120℃、1.5時間乾燥し、膜厚25μmの電荷輸送層を形成した。

[0120]

次に評価について説明する。

$[0 \ 1 \ 2 \ 1]$

装置はキヤノン(株)製複写機GP405(プロセススピード210mm/s、直流電流に交流電流を重畳したゴムローラー型の接触系一次帯電、レーザー像露光、1成分磁性ネガトナー非接触現像系、ローラー型接触転写系、ゴムブレードをカウンター方向に設定したクリーナー、ヒューズランプを用いた前露光)を用いて、上で作成した電子写真感光体をこの装置に設置した。

[0122]

高温高湿(温度 30 \mathbb{C} 、湿度 85 \mathbb{R} \mathbb{R} \mathbb{H})の雰囲気下に装置を設置し、一次帯電ローラーの交流成分を 1800 \mathbb{V} \mathbb{P} \mathbb{P} \mathbb{E} \mathbb{E}

[0123]

その後、30000枚の通紙耐久評価を行った。

[0124]

シーケンスはA4サイズ6%印字において、1枚ごとに1回停止する間欠モード(10秒/枚)とした。

[0125]

また、耐久後の電荷輸送層の摩耗量を、渦電流を用いた膜厚計で測定するとともに、感光層中に発生した傷の深さ(Rmax)を表面粗さ計(サーフコーダーSE3400;小坂研究所製)を用いて測定した。

. [0126]

(実施例2)

電荷輸送物質を、合成例1で合成した(CT-61)(Mw=1700、Mw / Mn=1.05)を用いた以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

[0127]

(実施例3)

電荷輸送物質を合成例3で合成した(CT-65)を用いた以外は、実施例1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

[0128]

(実施例4)

電荷輸送物質を合成例4で合成した(CT-3)を用いた以外は、実施例1と 同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

[0129]

(実施例5~8)

電荷輸送物質を合成例2の手法にしたがい合成した表1で示す電荷輸送物質(共重合比はすべて1:1)を、用いた以外は、実施例1と同様に電子写真感光体 を作製し、評価した。

[0130]

(実施例9)

実施例2において、電荷輸送層の結着樹脂を下記式で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂(PAR-C型:重量平均分子量(Mw)=10

0000であり、フタル酸構造部はテレ構造/イソ構造=5/5とした。)

【外25】

[0131]

とした以外は、実施例2と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

[0132]

(実施例10)

実施例4において、電荷輸送層の結着樹脂を下記式で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂(PAR-F'型:重量平均分子量(Mw)=10000であり、フタル酸構造部はテレ構造/イソ構造=7/3とした。)

【外26】

[0133]

とした以外は、実施例4と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

[0134]

(実施例11)

実施例6において、電荷輸送層の結着樹脂を上記PAR-C型の繰り返し構造単位と下記式で示される繰り返し構造単位(PAR-TMBP型)を有する共重合体のポリアリレート樹脂(PAR-C型/PAR-TMBP型=7/3:重量平均分子量(Mw)=120000であり、フタル酸構造部はテレ構造/イソ構造=5/5とした。)

【外27】

[0135]

とした以外は、実施例6と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

[0136]

(比較例1)

合成例 2 において、アセトンの代わりにメタノールを用いた以外は、合成例 2 と同様にして合成した(CT-61)(Mw=1100、Mw/Mn=1.7)を電荷輸送物質として用いた以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

[0137]

(比較例2)

合成例 1 において、活性白土処理の代わりにアルミナを用いたカラムクロマトで着色成分のみを除いた以外は、合成例 1 と同様の方法で合成した(CT-1)(Mw=2800、Mw/Mn=1.5)を電荷輸送物質として用いた以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し評価した。

[0138]

(比較例3)

合成例3において、GPC分取によりMw=4300、Mw/Mn=1.09を集めた以外は、合成例3と同様にして調製した(CT-55)を電荷輸送物質として用いた以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

[0139]

(比較例4)

合成例 3 において、G P C 分取を行わなかった以外は、合成例 3 と同様にして調製した(C T - 5 5)(M w = 2 8 0 0、M w / M n = 3 . 1)を電荷輸送物質として用いた以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

[0140]

(比較例5)

実施例9の電荷輸送物質を(CT-61)に代えた以外は、実施例9と同様に 電子写真感光体を作製し、評価した。

[0141]

(比較例6)

電荷輸送物質として下記式で示される構造を有する化合物 8 部を用いた以外は 、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

【外28】

$$H_3C$$
 N
 CH_3

[0142]

実施例1~11、比較例1~6の評価結果を表1に示す。

[0143]

【表1】

表1

| | 高分子量電荷輸送物質 | | | 結着樹脂 | 電位特性 (Vd/V1) | | 削れ量 (μm/ | 傷深さ Rmax |
|-------|--------------------|------|-------|--------------------|-----------------|---------|-------------|--------------------|
| | | Mw | Mw/Mn | | 初期 | 耐久後 | 1万枚) | (μ_{m}) |
| 実施例 1 | CT-1 | 2300 | 1.07 | PC-Z | 710/150 | 700/170 | 3.7 | 2.6 |
| 実施例 2 | CT-61 | 1700 | 1.05 | PC-Z | 710/160 | 700/180 | 3.5 | 2.3 |
| 実施例3 | CT-65 | 3200 | 1.08 | PC-Z | 710/150 | 710/165 | 3.5 | 2.4 |
| 実施例 4 | CT-3 | 1688 | 1 | PC-Z | 710/150 | 700/155 | 3.4 | 2.2 |
| 実施例 5 | CT-79 | 3900 | 1.1 | PC-Z | 710/160 | 700/170 | 3.5 | 2.4 |
| 実施例 6 | CT-80 | 2700 | 1.05 | PC-Z | 715/150 | 710/165 | 3.4 | 2.4 |
| 実施例 7 | CT-81 | 1800 | 1.09 | PC-Z | 710/180 | 700/195 | 3.5 | 2.4 |
| 実施例8 | CT-82 | 3300 | 1.06 | PC-Z | 710/190 | 700/210 | 3.7 | 2.5 |
| 実施例 9 | CT-61 | 1700 | 1.05 | PAR-C | 710/160 | 700/180 | 2.7 | 1.5 |
| 実施例10 | CT-61 | 1700 | 1.05 | PAR-F' | 710/160 | 700/180 | 2.5 | 1.5 |
| 実施例11 | CT-61 | 1700 | 1.05 | PAR-C/ PAR-TMBP | 710/160 | 700/180 | 2.6 | 1.3 |
| 比較例1 | CT-61 | 1100 | 1.7 | PC-Z | 710/230 | 700/280 | 3.9 | 4.1 |
| 比較例2 | CT-1 | 2800 | 1.52 | PC-Z | 710/170 | 700/190 | 3.5 | 3.9 |
| 比較例3 | CT-65 | 9300 | 1.09 | PC-Z | 710/190 | 690/210 | 3.5 | 3.8 |
| 比較例4 | CT-65 | 2800 | 3.14 | PC-Z | 710/180 | 680/205 | 3.6 | 3.8 |
| 比較例 5 | CT-61 | 1100 | 1.7 | PAR-C | 710/240 | 700/280 | 3.2 | 2.8 |
| 比較例6 | 低分子量 電荷輸送 物質 | 454 | 1 | PAR-C | 710/160 | 700/175 | 4.7 | 4.8 |

[0144]

実施例に示すように、本発明の電子写真感光体は、初期感度に優れ、耐久による明部電位の変化が少なく、繰り返し使用によっても良好な画像が得られた。さ

らに電子写真感光体の表面層である感光層(電荷輸送層)の摩耗および傷が少な く、特に、耐久後の傷深さが比較例に比べ、著しく良好であった。

[0145]

比較例では、耐久の後半において、電子写真感光体表面の傷に起因する画像上にスジが見られた。これは様々な要因が推測されるが、比較例2、3、4については、結着樹脂中に電荷輸送物質が均一に分子分散されておらず偏在していること、相溶が十分でないことから膜強度に不均一性が生じていたためと思われる。また、比較例1、5、6については、低分子量成分が多いために、電荷輸送層の強度低下が著しい結果、傷の発生が顕著になったものと思われる。

[0146]

【発明の効果】

本発明によれば、耐摩耗性、耐傷性の耐久性が高く、かつ、繰り返し安定性に 優れた電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび 電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電子写真感光体を有する電子写真装置の概略構成の例を示す図である

【符号の説明】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光

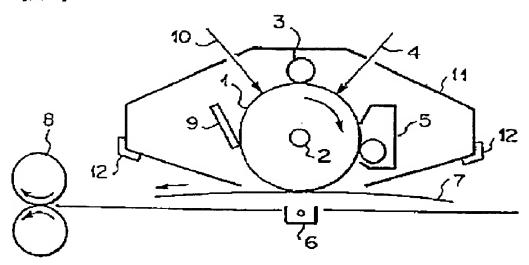
ページ: 40/E

- 11 プロセスカートリッジ
- 12 レール

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性、耐傷性の耐久性が高く、かつ、繰り返し安定性に優れた電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供する。

【解決手段】 支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が 、特定の分子量分布を持つ高分子量電荷輸送物質を含有する。

【選択図】 なし

特願2002-253630

出願人履歴情報

識別番号

 $[0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 7]$

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノ

キヤノン株式会社